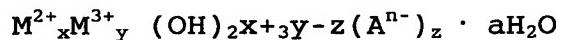


(19) The Japanese Patent Office  
Patent Publication  
(11) Publication No. 51-29129  
(44) Publication date: August 24, 1976  
(54) entitled: A process for a novel composite complex  
(21) Japanese Patent Application No. 45-123553  
(22) Filing date: December 31, 1970  
(72) Inventor(s): Shigeo Miyata, et al  
(71) Applicant: Kyowa Chemical Industry Co., Ltd.

(57) Claim(s):

1. A process for a novel composite complex represented by the following general formula:



or

aROH (R is a lower alkyl group)

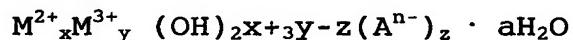
wherein  $M^{2+}$  is one or more ions of an alkali earth metal, iron, Mn, Cu, Zn, Cd, Pd, Sn, Pt or Pb, or  $UO_2^{2+}$ ,  $M^{3+}$  is one or more ions of Ti, Cr, Mn, Sb, Bi, Au or the group III or VIII metal (excluding B) of the periodic table,  $A^{n-}$  is an organic coordination anion having 1 to 4 functional groups of one or more types selected from -COOH, -OH, -SH and -SO<sub>3</sub>H and capable of containing a halogen ion, NO<sub>3</sub>, CO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub> and ion, a is a positive number, and x, y and z satisfy the following expressions:

$8 \geq x/y \geq 1/4$ ,  $1/2 > z/(x + y) > 0$  (z is the total equivalent of  $A^-$ ,  $A^{2-}$ ,  $A^{3-}$  and  $A^{4-}$ ),

the process comprising reacting (a) one or more compounds having a divalent cation  $M^{2+}$ , (b) one or more compounds having a trivalent cation  $M^{3+}$ , (c) one or more compounds having a coordination

anion  $A^{n-}$  and (d) a compound capable of forming  $OH^-$  in the presence of water or a lower alcohol to ensure that the expression  $8 \geq x/y \geq 1/4$  should be established and the supply of the coordination anion should satisfy  $z/(x - y) \geq 1/4$  in the case of a monovalent anion and  $5/4 \geq z/(x + y) \geq 1/4$  in the case of a divalent to tetravalent anion.

2. A process for a novel composite complex represented by the following general formula:



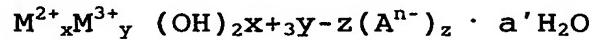
or

$aROH$  (R is a lower alkyl group)

wherein  $M^{2+}$ ,  $M^{3+}$ ,  $A^{n-}$ ,  $x$ ,  $y$ ,  $z$  and  $a$  are the same as defined in the above claim 1.

comprising a crystalline compound obtained by the process of claim 1 is ion exchanged using a compound having the same coordination anion as an anion contained therein or a different coordination anion.

3. A process for a novel composite complex represented by the following general formula:



wherein  $a'$  is smaller than  $a$  or 0, and other symbols are the same as defined in the above claim 1.

comprising a product obtained by the process of claim 1 is heated at a temperature of 150 to 350°C to remove part or all of water of crystallization between layers.

⑤1 Int. Cl<sup>2</sup>  
 C 07 F 3/00  
 C 07 F 5/00  
 C 07 F 7/00  
 C 07 F 9/00  
 C 07 F 11/00  
 C 07 F 13/00  
 C 07 F 15/00//  
 C 08 K 5/56  
 C 09 B 45/00  
 C 09 B 1/34  
 A 61 K 31/28  
 C 09 K 15/32

⑥2 日本分類  
 16 B 95  
 16 C 95  
 16 B 954  
 16 C 954  
 16 B 955  
 16 C 955  
 16 B 953  
 16 C 953  
 30 G 129  
 30 H 342  
 23 A 0  
 25(1)A 231.5  
 13(9)B 2  
 13(9)C 3

⑨ 日本国特許庁

⑩ 特許出願公告

昭51-29129

特許公報

⑪ 公告 昭和51年(1976)8月24日

厅内整理番号 6652-43

発明の数 3

(全23頁)

1

2

⑫ 新規な複合錯体の製法

\* ⑬ 出願人 協和化学工業株式会社

東京都中央区日本橋兜町2の55

⑭ 特願 昭45-123553

⑮ 代理人 弁理士 坂本栄一

⑯ 出願 昭45(1970)12月31日

⑰ 発明者 宮田茂男

5 図面の簡単な説明

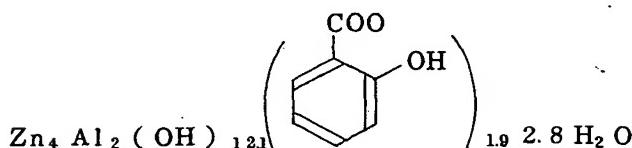
高松市屋島西町305

第1, 2図はそれぞれ本発明化合物

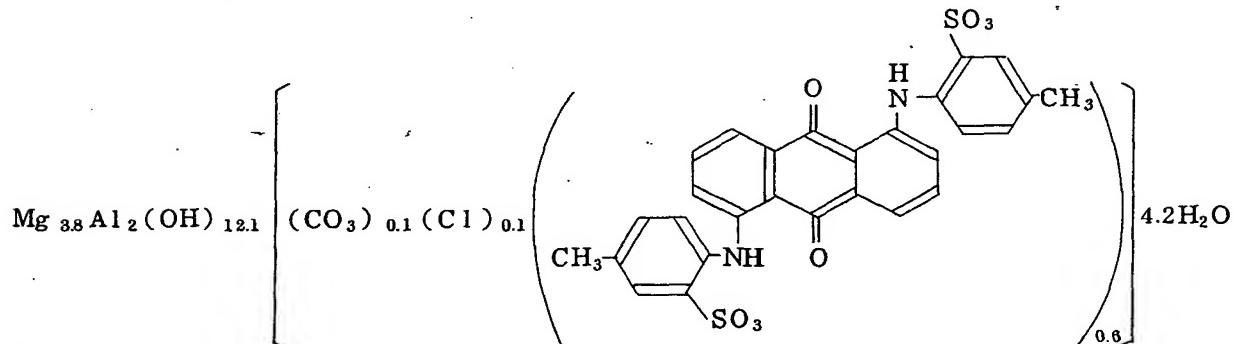
同 岡田道子

高松市多賀町3の9の23

\*



(第1図-実施例1)



(第2図-実施例27)

のX線回折図であつて、横軸はCu-K $\alpha$  ( $\lambda =$  \*発明の詳細な説明

1.5418 Å) 線を使用した場合の回折角 (2θ)。 本発明は一般式

縦軸は回折強度 (カウンター/秒) を表わす。 \*

$$M_x^{2+} M_y^{3+} (OH)_z x + 3y - z (A^n)^- z \cdot aH_2O$$

または

aROH (Rは低級アルキル基)

(ここに、

$M^{2+}$ は、アルカリ土類金属、鉄属、 $Mn$ 、 $Cu$ 、 $Zn$ 、 $Cd$ 、 $Pd$ 、 $Sn$ 、 $Pt$ 、 $Pb$ のイオンまたは $UO_2^{2+}$ の1種または2種以上

$M^{3+}$ は、 $Ti$ 、 $Cr$ 、 $Mn$ 、 $Sb$ 、 $Bi$ 、 $Au$ もしくは周期律表の第Ⅲ族(但し $B$ を除く)、第Ⅳ族金属のイオンの1種または2種以上

$An^-$ は、 $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-SH$ 、 $-SO_3H$ の中のいずれか1種または2種以上の官能基を1～4個有する有機配位アニオンで、ハロゲンイオン、 $NO_3^-$ 、 $CO_3^{2-}$ 、 $SO_4^{2-}$ イオンを含むことができる。

aは正数を表わし、

x, y, zはそれぞれ次の条件を満足する。

$$8 \geq \frac{x}{y} \geq \frac{1}{4}, \quad \frac{1}{2} > \frac{z}{x+y} > 0$$

但し、zは配位アニオン $A^-$ 、 $A^{2-}$ 、 $A^{3-}$ 、 $A^{4-}$ の合計当量である。)

を有する新規複合錯体の製法に関するものである。

本発明化合物は次のような特徴を持つている。すなわち殆んど全ての2価および3価の元素を含み、 $M^{2+}$ 、 $M^{3+}$ はそれぞれ1種または2種以上の各元素と混晶を形成する。更に $M^{2+}$ と $M^{3+}$ の広い範囲に亘つて( $8 \geq \frac{x}{y} \geq \frac{1}{4}$ ) $M^{2+}$ と $M^{3+}$ との混晶を形成する。このことは、 $M^{2+}$ と $M^{3+}$ の種々の割合で本発明化合物を合成し、得られた生成物を粉末X線回折法により解析すると、格子定数([006面])と、 $\frac{M^{2+}}{M^{2+} + M^{3+}}$ のモル比とがほぼ比例関係にあり、ベガード(Vegard)則に従うことより理解される。ベガード則とはAとBとが混晶を形成する場合、

$$d = k_1 d_1 + k_2 d_2$$

(ここに

d:格子定数

$k_1$ ,  $k_2$ :定数

$d_1$ ,  $d_2$ : A, B個有の格子定数)

の関係が成立することをいう。

また、 $An^-$ についても、分子径が似かよつたものでは混晶を形成する。すなわち、2種類以上の $An^-$ が反応して構造に組み込まれても構造は変わらない。また、配位子 $An^-$ が2種類以上であつて、それら相互の大きさが明らかに異なる場合は、それぞれ配位子に対応した本発明化合物の混合物を生成する。

本発明化合物は、層状構造をした結晶性物質で、屈折率はどの組成の化合物についても、1.4～1.7の範囲に属する。また、水、有機溶媒に不溶で、酸に対しては通常PH3位から溶け始め、アルカリに対しては原則として不溶であるが、PHが14以上になると溶けてくるものもある。このアルカリに対し、不溶性の性質は本発明化合物の著しい特徴の1つである。

本発明化合物の結晶サイズは通常60～700Åの間に分布するが、この結晶の大きさは、水熱処理を施すとか、合成の段階でできるだけ均一にして温度を100℃以下において適当な高温を選ぶことにより自由に大きくすることができる。

結晶構造は、 $M^{2+}(OH)_2$ と $M^{3+}(OH)_3$ のオール結合により成る層と、配位アニオンと水分子とから成る中間層とから成り立っており、

$M^{2+}(OH)_2$ と $M^{3+}(OH)_3$ は共に6配位の8面体を形成して連なっている。この8面体層とほぼ垂直に配位アニオンがあり、2つの8面体層を結びつけている。従つて、この配位子の大きさに対応して層の大きさが変化し、また、層間結晶水の量が変化する。原則として配位アニオンの形成する中間層の大きさが約3.2Åのn倍大きくなる毎に層間結晶水もn倍に増加する。しかし、実際には、結晶の不完全部分があつたり、配位アニオンの立体障害のために、多くの場合この原則値より少なめになる。

本発明化合物は複合錯体を形成することにより、 $M^{2+}(OH)_2$ 、 $M^{3+}(OH)_3$ および $An^-$ のそれらが単独であるよりも100℃以上熱に対し安定となる。

本発明化合物は粉末X線回折により容易に他の化合物と区別、同定できる。

本発明化合物の粉末X線回折を第1表に示す。

第 1 表  
本発明化合物の X 線回折

測定条件: Cu-K $\alpha$ 線、Ni フィルター

d Å	I / I <sub>0</sub>	hkl
1.523 ~ 4.414	6	003
7.96 ~ 21.02	100	006
3.93 ~ 9.40	40	0012
2.61 ~ 6.41	20	0018, 024
2.34	21	
2.00	22	
1.76	4	
1.66	4	
1.53	9	
1.50	11	

注: d Å 面間隔  
I / I<sub>0</sub> 相対強度  
hkl ミラー指標

第 1 図に示すものが層間結晶水 1 層である最小格子定数の例であり、第 2 図は層間隔の大きな配位子によつて最も拡大された例の 1 つである。なお、この第 1、第 2 図は実施例 1、実施例 27 に示す生成物に対応する。

第 1 表に示すように、配位子の大きさにより C 軸方向の格子定数が伸び縮みするが、それ以外の方向の格子定数においては、C 軸方向のそれに比べて無視できる程度のものである。従つて第 1、第 2 図を比較対照することにより本発明化合物と他物質との区別ができる。また、粉末 X 線回折以外の、例えば D.T.A.、T.G.A.、I.R.、屈折率等のデータから他物質との区別を支持することができる。

本発明化合物は、以上説明したような性格を有しており、従つて、工業上有用な用途が多い。

たとえば、染料類を配位アニオンとした化合物は、染料自身の欠点である耐候性、熱的安定性、耐アルカリ、耐水性が著しく改善され、優れた顔料として使用できるようになつた。

また医薬用としては、本発明化合物、特にマグネシウムとアルミニウムとの組合せよりなる錯

体により、消炎剤の大きな副作用である胃障害を抑えることができる。さらに、不安定な有機物質を熱的にも紫外線に対しても安定化しうる作用を有している。

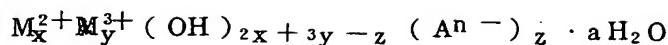
5 本発明の化合物は屈折率が 1.4 ~ 1.7 の間に分布しているために、有機物、ポリマーと混ぜた場合、著しい透明性が得られる。例えば本発明化合物を含有するポリ塩化ビニルに、ナフトールイエロー S を 0.1 ~ 0.5 % 添加して厚み 5 ~ 10 mm にした成形物はいずれも均質な黄色に着色し、それらを通して文字をはつきりと読むことができる。また、あるものは、紫外線吸収剤、酸化防止剤となる。

アルカリ土類金属を含む本発明化合物は、その 15 層状構造と併わせて、強い塩基性を持つているため、ポリエチレン、その他のプラスチックに添加することにより通気性を抑え、空気酸化を防ぎ、あるいは、クロロブレンゴムやポリ塩化ビニルのように一部が分解して生じる塩酸を中和してプラスチックの劣化を防ぐ働きをする。また、この特性は潤滑剤の添加物として使われる。

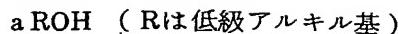
本発明化合物に含まれる結晶水は、150 ~ 350 °C で離脱するが、水分を与えることにより再び元の状態にもどる可逆性を有し、ゼオライトの結晶水と同じ性質を持つている。また、配位アニオンの種類によつて層間隔が伸縮するため、これら 2 つの特色により、脱水、適性物質の吸着、酸、アルカリの吸着に用いることができ、その能力は高い。この配位アニオンは、イオン交換特性を有し、従つて、アニオン交換体として 2 ~ 3 ミリ当量の能力を持つており、この交換能力は、従来のイオン交換剤のそれが 60 °C 以上となると著しく低下するのに對し、150 °C 位まででは能力の低下がみられないすぐれた性質を有している。

また、加熱により層間結晶水を除いたもの。さらには 300 ~ 700 °C で焼成して 40 Å 以下の微結晶酸化物としたものは、触媒としての機能が優れている。シユウ酸を配位アニオンとする 3 倍の鉄と 2 倍の元素との組合せより成る化合物は、アルカリ分の少い均質なものとなるのでこれを焼成して成るフェライトの特性は著しく向上する。

このようにすぐれた特性を有する本発明化合物は、次のようにして製造することができる。すなわち本発明は、一般式



または



(式中の各記号は前述のとおり)

で表わされる新規な複合錯体を製造するに際し、

- (1) 2価陽イオン  $M^{2+}$  の化合物の 1種または 2 種以上、
- (2) 3価陽イオン  $M^{3+}$  の化合物の 1種または 2 種以上、
- (3) 配位アニオン  $A^n-$  の化合物 (但し、 $n = 1 \sim 4$  で  $A^-$ ,  $A^{2-}$ ,  $A^{3-}$ ,  $A^{4-}$  の 1種または 2 種以上) および

- (4)  $OH^-$  を生成し得る化合物を、  
水または低級アルコールの存在下、

$$8 \geq \frac{x}{y} \geq \frac{1}{4} \text{ で、かつ配位アニオンの供給量が、}$$

$$1 \text{ 価アニオンの場合は } \frac{z}{x+y} \geq \frac{1}{4}, \quad 2 \sim 4 \text{ 価アニオンの場合は } \frac{5}{4} \geq \frac{z}{x+y} \geq \frac{1}{4}$$

となるように反応せしめることを特徴とする前記一般式を有する新規複合錯体の製造法を要旨とするものである。

反応は充分な攪拌の下に、約 350°C、約 300 atm 以下の圧力で、好ましくは反応系の PH を 6 以上に保つて行われる。得られた難溶性沈殿を沪過し、次に水洗して不純物を除去し、150°C 以下の温度で乾燥する。

本発明において用いられる  $M^{2+}$ 、 $M^{3+}$  の化合物とは前記した金属類のハロゲン化物、硝酸塩、硫酸塩、有機酸塩、アルコール塩、アルカリ金属アルミニウム塩、水酸化物、塩基性炭酸塩、炭酸塩、塩基性有機酸塩、酸化物等である。

また、供給する配位アニオンの化合物とは  $-COOH$ 、 $-OH$ 、(フェノール性またはアルコール性)、 $-SH$ 、 $-SO_3H$  の中のいずれか 1 種または 2 種以上の官能基を 1 ~ 4 個持つ有機化合物およびそれらの誘導体で、たとえば、芳香族化合物およびその誘導体として、フェノール、置換フェノール、安息香酸、オキシ安息香酸、アミノ安息香酸、ジニトロ安息香酸、フタノール酸類、

サリチル酸、スルホサリチル酸、トルイル酸、アントラニール酸、メタニール酸、ベンゼンスルホン酸、浸食子酸、カテコール、レゾルシン、ハイドロキソン、フロログルシン、チロン、ナフトール、ナフタリンスルホン酸、2-ナフトール-6-スルホン酸等を、脂肪族化合物およびその誘導体として、シユウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、ビネリン酸、スペリン酸、セバシン酸、

クエン酸、マレイン酸、酒石酸、酢酸、スルホ酢酸、アゼライン、メタスルホン酸、1・2-シクロブタンジカルボン酸、チオグリコール酸、メタノール、エタノール、エチレングリコール、フェニル酢酸、E.D.T.A、エチルメルカプタン等を、

20 複素環化合物として、ヒキノリン酸、オキシン、ニコチン酸、インドメサシン等を、またアミノ酸として、グリシン、グリシルグリシン、トリプトファン、チロシン等をあげることができ、さらにアントラキノンバイオレット、ナフトールイエロー S、ナフタレンスカーレット等の染料化合物を用いることができる。

つぎに  $OH^-$  の供給源としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、アンモニウム塩等である。

30 本発明においては液状媒体として水または低級アルコールを用いる。これらの使い分けは原料のそれらに対する溶解度を考慮して行なう。

すなわち原料の溶解度の大きい溶媒を選ぶことが好ましい。

35 温度は通常常温以上 350°C 以下であればよいが、原料が不溶性の場合には 60 ~ 350°C で 3 ~ 5 時間加熱する。また、反応圧力は常圧でよいが場合により 300 atm 以下に加圧してもよい。

反応温度、圧力を上記の範囲で高温とし、かつ圧力を加えると生成物の結晶構造は高度化する。

反応系の PH は 6 以上とするのが望ましいが特

に制限はない。

配位アニオンの供給量は、理論値  $\frac{z}{x+y} = \frac{1}{4}$  当

量以上必ず必要であり、2価の陽イオンとの錯形成能力の低いもの程、この供給量を相対的に多くする必要がある。それは原料からくるハロゲンイオン、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ （空気中からの吸収、水中に溶存）との競争反応により有機配位アニオンが2価陽イオンと反応するからである。この場合、1価配位アニオンの供給量は当量以上において特に制限はないが、2~4価のアニオンを用いるときには  $\frac{5}{4} \geq \frac{z}{x+y}$  とする必要がある。 $\frac{5}{4}$  をこえると配位アニオンと、3価または2価の陽イオンとの化合物が副生するので好ましくない。有機配位アニオンの錯形成能と本発明化合物の生成し易さは対応関係にある。

つぎに、各原料相互の供給量比と反応生成化合物との対応関係について説明する。

$\text{M}^{2+}$  を  $x$  モル、 $\text{M}^{3+}$  を  $y$  モル、配位アニオン  $\text{A}^n^-$  を  $z$  モルおよび  $\text{OH}^-$  を供給する物質とを反応させる場合において、 $\text{OH}^-$  の供給量が  $\text{M}^{2+}$  の  $x$  モルと  $\text{M}^{3+}$  の  $y$  モルの当量 ( $2x + 3y$  当量、但し配位アニオンがアルカリ型の場合はこの値からその配位アニオンの当量数だけ差し引き、また酸型の場合は逆に、その陰イオンの当量数だけプラスする。また、原料自身が  $\text{OH}^-$  を含む場合、その当量数をやはり差し引く。) より少い場合、生成物における  $\text{M}^{2+}$  と  $\text{M}^{3+}$  のモル比は原料供給時の  $\frac{\text{M}^{2+}}{\text{M}^{3+}} = \frac{x}{y}$  より小さくなる。すなわち、2価の陽イオンが  $\text{OH}^-$  供給量の不足分に対応して、反応母液中に溶液として残り反応しないからである。

$\text{OH}^-$  の供給量が  $\text{M}^{2+}$  の  $x$  モルと  $\text{M}^{3+}$  の  $y$  モルの当量とはほぼ等しいか、または多い場合、生成化合物における  $\text{M}^{2+}$  と  $\text{M}^{3+}$  のモル比は原料供給時の  $\frac{\text{M}^{2+}}{\text{M}^{3+}} = \frac{x}{y}$  とほぼ等しい。 $\text{OH}^-$  の供給量が大過

剰になる場合、すなわち、反応系の pH が 1~4 をこえるような場合は、 $\text{OH}^-$  によって有機配位アニオンがイオン交換され始めるため、配位アニオン量は見掛け上減少する。本発明化合物の構造において、配位アニオンは2価、3価陽イオンの水

酸化物が形成する層相互をそれらの面と垂直にあって支える働きをしているわけであるが、上記の如く配位アニオンと交換した  $\text{OH}^-$  も同様の機能を有する。従つて実際には、生成物の  $\frac{z}{x+y}$  の計算において、 $z$  の項は  $\text{A}^n^-$  とここにいうイオン交換して入った  $\text{OH}^-$  の量とをプラスした数値が用いられるべきである。しかし、通常の分析法では、 $\text{M}^{2+}(\text{OH})_2$  または  $\text{M}^{3+}(\text{OH})_3$  を形成している  $\text{OH}$  と区別がつかないため、本明細書では便宜上  $\text{A}^n^-$  と  $\text{OH}^-$  とを区別して表現してある。

供給量として、1価配位アニオンの場合は

$\frac{z}{x+y} \geq \frac{1}{2}$  が好ましく、2価、3価、4価となるに従つて、この量は少くて良く、生成化合物の配位アニオン量は、理論値  $\frac{z}{x+y} = \frac{1}{4}$  に近い値となる。

本発明の実施に当つては、バッチ式および連続式のいずれの方式も採用しうるが、連続式の方が再現性にすぐれ、かつ生成物の結晶化度が安定するので工業的に有利である。

この場合は、 $\text{M}^{2+}$ 、 $\text{M}^{3+}$ 、 $\text{A}^n^-$  および  $\text{OH}^-$  の水溶液または懸濁液をそれぞれ別個に用い、あるいは  $\text{M}^{2+}$  と  $\text{M}^{3+}$  の混合溶液または懸濁液を  $\text{A}^n^-$ 、 $\text{OH}^-$  の単独溶液または混合溶液とともに用いることができる。

バッチ法で行う場合、操作の順序は種々に変更することが可能である。たとえば、 $\text{M}^{2+}$  の化合物  $x$  モルと  $\text{M}^{3+}$  の化合物  $y$  モルを水性媒体中で混合し、溶解または懸濁せしめた後、 $\text{A}^n^-$  の化合物ならびに  $\text{OH}^-$  を生成しうる化合物を加えて（前述の如く  $\text{M}^{2+}$  もしくは  $\text{M}^{3+}$  の対イオンが  $\text{A}^n^-$  に相当するときは特に  $\text{A}^n^-$  の化合物として供給しなくともよい場合がある）反応せしめてよく、また  $\text{M}^{2+}$  の化合物  $x$  モルを水中で  $\text{OH}^-$  を生成しうる化合物と反応させて  $\text{M}^{2+}(\text{OH})_2$  を生成させ、ついでこれに  $\text{M}^{3+}$  の化合物  $y$  モル、

$\text{A}^n^-$  の化合物  $z$  モルおよび  $\text{OH}^-$  を生成しうる化合物を加えて反応せしめてもよい。

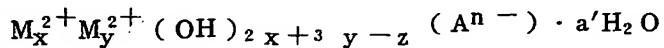
反応終了後固液を分離し、水洗した後 150℃ 以下で乾燥する。

生成物の結晶化を促進するためには前述の如く

11

反応を高温、高圧下に行なうとよいが、この目的は本発明により得られた生成物のスラリーを約150~350℃、300atm以下での高温、高圧下で充分な攪拌のもとに処理しても達成できる。処理時間は通常約5~15時間あれば良い。終了後、常温常圧にかえて、オートクレープより取り出しこれを沪過水洗乾燥する。この方法により目的に応じて結晶の大きさをコントロールすることができる。

本発明においてはえられた生成物をカラムに詰めて通常のイオン交換法により目的とする配位アニオン溶液で交換するか、または配位アニオン溶液中に懸濁させイオン交換させることができる。この場合、交換する配位アニオンは、イオン交換※



(ただし、 $a'$ は $a > a'$ もしくは $a' = 0$ を表わす。) \*する様、ヒーターをリレーに連結して制御する。) で表わされる物質を得ることができる。このものは種々の層間隔を持ち、脱水、極性物質の吸着等に有効である。

次にこれらの実施態様を以下の実施例で説明する。

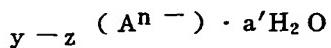
#### 実施例 1

硝酸亜鉛と硝酸アルミニウムのエタノール混液( $Zn^{2+} = 0.2 M/l$ 、 $Al^{3+} = 0.1 M/l$ )と、 $0.1 M/l$ のサリチル酸エタノール溶液とを $1 M/l$ の水酸化カリウムのエタノール溶液と共に、容量 $1 l$ のステンレス製反応槽(オーバーフロー装置付き、予め $500 ml$ のエタノールを入れ、これにPHメーターの電極を浸し、ケミスターにて均一に攪拌し、反応溶液の温度が $30^\circ C$ を維持\*

※しようとするものと同じ配位アニオンであつてこの含量を増やす目的であつても、また他種の配位アニオンで交換する目的であつてもよい。

本発明の方法において原料として $Fe^{2+}$ 、 $CO^{2+}$ 、 $Sn^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Ti^{3+}$ 等空気酸化をうけ易いものを用いる場合、または炭酸イオンを本発明結晶性物質の構成成分としたくない場合には、反応を窒素、ヘリウム等の不活性ガス雰囲気中で行なうのがよい。

5 10 また、本発明によりえられた結晶性物質を $150~350^\circ C$ の範囲の温度で通常 $1~3$ 時間加熱し層間結晶水の一部もしくは全部を離脱させ、一般式

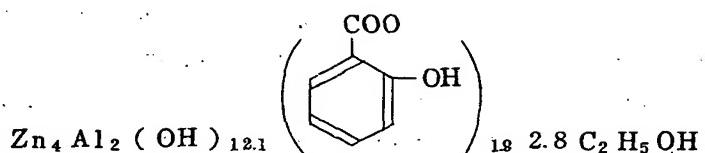


(ただし、 $a'$ は $a > a'$ もしくは $a' = 0$ を表わす。) \*する様、ヒーターをリレーに連結して制御する。) で表わされる物質を得ることができる。このものは種々の層間隔を持ち、脱水、極性物質の吸着等に有効である。

20 20 45ml/minとし、反応系のPHが $10~10.5$ を維持する様にKOHの流量を制御する。オーバーフローして得られる懸濁液を減圧、沪過後、水洗して、 $70^\circ C$ で $20$ 時間乾燥する。

この生成物の化学組成(結晶水その他は、 $105^\circ C$ で $3$ 時間処理でも離脱しないので、実施例に示す化学組成は、 $105^\circ C$  3時間処理後の組成である。)と粉末X線回折結果における、(006)面、(0012)面、(0018)面のみを示す。これは明細書に説明した様に、これらの面が特異的に変化するからである。

#### 化学組成



#### X線回折

$$d\text{\AA} = 7.96, 3.93, 2.61$$

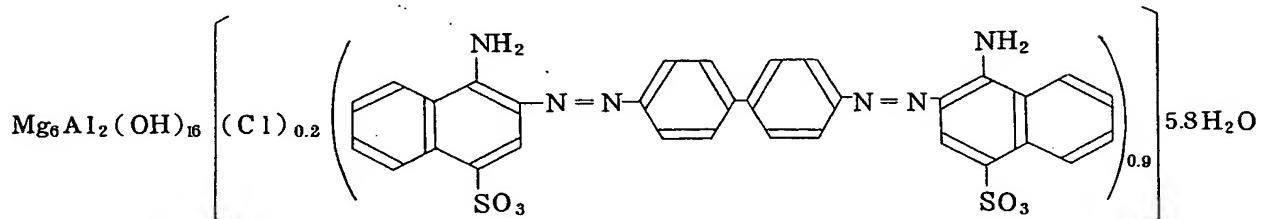
#### 実施例 2

塩化マグネシウムと塩化アルミニウムの混合水溶液( $Mg^{2+} = 0.6 M/l$ 、 $Al^{3+} = 0.2 M/l$ ) $200 ml$ 、およびコンゴーレッドの $0.4 M/l$ 水

40 溶液 $150 ml$ を $3 M/l$ の水酸化ナトリウムと共に3本のビュレットから容量 $1 l$ のピーカー(予め $300 ml$ の水を入れ、PHメーターの電極を浸し、マグネットスターラーで攪拌している。)に、反応液のPHが $10~11$ を維持する様にNaOHの滴下を調節しながら滴下し、反応せしめ

13

る。反応液の温度は約20℃、陽イオン溶液と配位アニオン溶液の滴下が完全に終つてから、これを減圧沪過し、次いで約1ℓの水で洗浄し、これ※



## X線回折

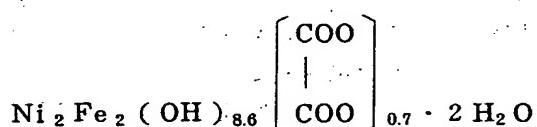
$$d\text{\AA} = 25.90$$

## 実施例 3

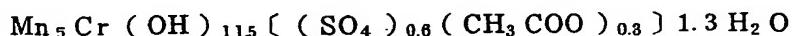
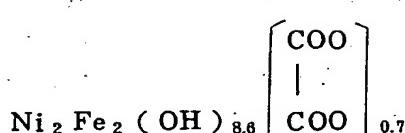
硝酸ニッケルと硝酸鉄の混合水溶液 ( $\text{Ni}^{2+} = 0.4 \text{ M}/\ell$ ,  $\text{Fe}^{3+} = 0.4 \text{ M}/\ell$ )、 $0.1 \text{ M}/\ell$  15 のシュウ酸ナトリウム水溶液とを $2 \text{ M}/\ell$ の水酸化ナトリウムの水溶液と共に、実施例1と同じ方法で反応させる。それぞれの流量は $30 \text{ ml}/\text{min}$ 、 $20 \text{ ml}/\text{min}$ で、水溶液系で、反応系のPHが $9 \sim 9.5$ を維持して行う。反応系の温度は $50^\circ\text{C}$ にて $700 \text{ ml}$ を取り出し、これを容量 $1 \text{ l}$ のオートクレーブで、 $150^\circ\text{C}$ 、 $5 \text{ atm}$ にて6時間処理する。常温常圧になつた後、これを取り出し沪過、水洗後、 $80^\circ\text{C}$ で12時間乾燥する。また、この乾燥物を $200^\circ\text{C}$ にて1時間処理したものを作る。

## 化学組成

$80^\circ\text{C}$ で乾燥したもの：



$200^\circ\text{C}$ で乾燥したもの：



## X線回折

$$d\text{\AA} = 8.50, 4.21, 2.80$$

## 実施例 5

(7)

14

※を $60^\circ\text{C}$ で20時間乾燥した。

## 化学組成

## \* X線回折

$$80^\circ\text{C} \text{乾燥 } d\text{\AA} = 9.45, 4.95, 2.59$$

$$200^\circ\text{C} \text{乾燥 } d\text{\AA} = 9.40, 4.92, 2.58$$

結晶の大きさ(X線回折法による)

常温反応  $9.2 \text{ \AA}$

$160^\circ\text{C}$ 反応  $28.0 \text{ \AA}$

## 実施例 4

硫酸マンガンと硝酸クロムの混合水溶液(予め硝酸で水のPHを1以下にして溶かす。 $\text{Mo}^{2+} = 0.5 \text{ M}/\ell$ ,  $\text{Cr}^{3+} = 0.1 \text{ M}/\ell$ ) $300 \text{ ml}$ とアンモニアガスとを4つくりフラスコ(容量 $1 \text{ l}$ で予めPHメーターの電極が浸る程度に水を入れ、マグネチックスターラーで攪拌する。4つくりの中1つからガスを導入する。このフラスコに酢酸カリウムの $0.45 \text{ M}$ を適量の水を加えて溶かす。)に約30分を費して、 $25^\circ\text{C}$ で導入し、アンモニアガスの流量を反応系のPHが $7 \sim 7.5$ を維持する様に調節する。混液の全部の滴下が終つた所で、反応を終え、素早く懸濁液を取り出し沪過した後、 $0.5 \text{ M}/\ell$ の酢酸カリウム $1 \text{ l}$ でイオン交換する。この操作は、 $2 \text{ l}$ 容ビーカーにこの酢酸カリウム溶液 $1 \text{ l}$ を入れ、これに、先程の沪過したゲルを懸濁させ、これを $60^\circ\text{C}$ の恒温槽で1日放置する。

35 然る後、これを減圧沪過後 $1 \text{ l}$ の水で水洗し、 $70^\circ\text{C}$ で12時間乾燥する。

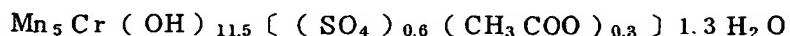
## 化学組成

\*

硝酸銅と三塩化チタンの混合水溶液( $\text{Cu}^{2+} = 0.2 \text{ M}$ ,  $\text{Ti}^{3+} = 0.05 \text{ M}$ ) $300 \text{ ml}$ を作り、これを $2 \text{ M}/\ell$ の水酸化ナトリウムと共に $1 \text{ l}$ 容の

15

4つくりびフラスコ(予め300mlの水にP-アミノ安息香酸0.1Mを入れ、次いでPHメーターの電極を分を費して、25℃で導入し、アンモニアガスの流量を反応系のPHが7~7.5を維持する様に調節する。混液の全部の滴下が終つた所で、反応を終え、素早く懸濁液を取り出し戻過した後、化学組成0.5M/lの酢酸カリウム1lでイオン交換する。\*)



## X線回折

$d\text{\AA} = 8.50, 4.21, 2.80$

## 実施例 5

硝酸鋼と三塩化チタンの混合水溶液( $\text{Cu}^{2+} = 0.2\text{M}, \text{Ti}^{3+} = 0.05\text{M}$ )300mlを作り、これを2M/lの水酸化ナトリウムと共に1で容の4つくりびフラスコ(予め300mlの水にP-アミノ安息香酸0.1Mを入れ、次いでPHメーターの電極を浸し、マグネチックスターラーで攪拌しながら水酸化ナトリウムを滴下し、P-アミノ安息香酸をナトリウム塩にして完全に溶かす。)IC2つのピュレットから2つのくびを使って滴下する。\*)

\*この操作は、2l容ビーカーにこの酢酸カリウム溶液1lを入れ、これに、先程の戻過したゲルを懸濁させ、これを60℃の恒温槽で1日放置する。

然る後、これを減圧戻過後1lの水で水洗し、570℃で12時間乾燥する。

## 化学組成

\*)

\*また、他の1つのくびから窒素ガスを送り込み、他の1つのくびから排出させ、雰囲気を完全に窒素で置換する。

水酸化ナトリウムの滴下量を制御して、反応系のPHが8~9にある様維持する。反応系の温度は常温(25℃)であった。混液の滴下が完全に終つた所で、得られた懸濁液を素早く取り出し、これを減圧戻過後、早く乾燥させるために、500mlのアセトンで洗浄し、70℃で12時間乾燥する。

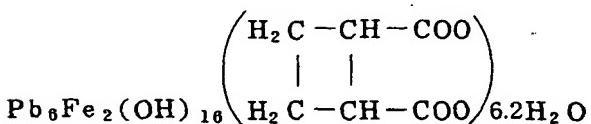
## 化学組成



## 実施例 6

硝酸鉛と硝酸第2鉄を、PH1の硝酸酸性(鉄の加水分解と塩化鉛の沈殿生成を防ぐため)のイオン交換水に溶かした混液( $\text{Pb}^{2+} = 0.6\text{M/l}, \text{Fe}^{3+} = 0.2\text{M/l}$ )、1:2シクロブタンジカルボン酸ナトリウムの0.2M/l水溶液を4M/lの水酸化ナトリウムと共に、実施例1と同じ反応装置、方法で、それぞれの流量を40ml/min、60ml/min水酸化ナトリウムの供給量を反応系のPHが7.5~7.8を維持する様に連続的に供給する。反応系の温度は40℃に制御する。オーバーフローして得られた懸濁液を戻過、水洗して、70℃で12時間乾燥する。

## 化学組成



## X線回折

$d\text{\AA} = 13.80, 6.96, 3.91$

## 実施例 7

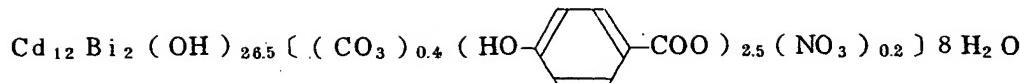
硝酸ビスマス0.04Mをマンニット7.5gと乳バチですり合わせ粘稠液をつくり、水100ml中に溶解する。20%の水酸化ナトリウム溶液中に注ぎ約1lに希釈する。別に、硝酸カドミウムの0.24Mを500mlの水に溶解する。また、P-Oキシ安息香酸ナトリウムの0.11Mを500mlの水に溶解する。これらを2M/lの水酸化ナトリウムと共に容量1lのステンレス製反応槽に、微量定量ポンプを使って供給する。それらの流量は、4ml/min、2ml/min、2ml/minで、水酸化ナトリウムの流量は、反応系のPHが1.0~1.0.5を維持する様に供給する。他の条件、方法は実施例1に準じる。

反応系の温度は15~20℃、得られた懸濁液を減圧戻過後、水洗し、70℃で12時間乾燥す

17

る。

## 化学組成



## X線回折

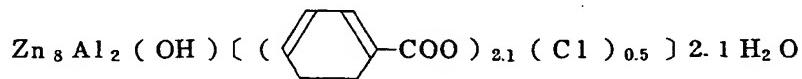
 $d\text{\AA} = 15.77, 7.75, 5.12$ 

## 実施例 8

硝酸亜鉛と塩化アルミニウムの混合水溶液 ( $\text{Zn}^{2+} = 0.1 \text{M/l}$ ,  $\text{Al}^{3+} = 0.4 \text{M/l}$ )、安息香酸ナトリウムの  $0.2 \text{M/l}$  水溶液とをアンモニアガスと共に容量  $1 \text{l}$  の反応槽に装入し、実施\*

\*例1と同様の方法で反応させる。それぞれの供給流量は  $30 \text{ml/min}$  7.5  $\text{ml/min}$  でアンモニアガスは、反応系のPHが  $7.5 \sim 8.0$  にある様に調節して維持する。反応系の温度は約  $30^\circ\text{C}$  である、オーバーフローして得られた懸濁液を汎過、水洗し、 $60^\circ\text{C}$  で12時間乾燥する。

## 化学組成



## X線回折

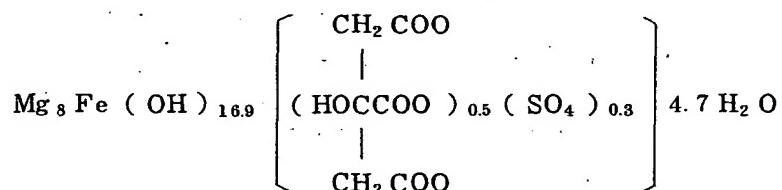
 $d\text{\AA} = 8.54, 4.25, 2.85$ 

## 実施例 9

硫酸マグネシウムと塩化第2鉄のPH約1の水溶液 ( $\text{Mg}^{2+} = 0.16 \text{M}$ ,  $\text{Fe}^{3+} = 0.02 \text{M}$ ) 300  $\text{ml}$  と、 $2 \text{M/l}$  の石灰乳 [ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ] を、2本のビュレットから、容量  $1 \text{l}$  のピーカーを、 $200 \text{ml}$  の水に  $0.045 \text{M}$  のクエン酸ナトム

\*リウムを溶かし、これにPHメーターの電極を浸し、マグネットスターラーで攪拌する。)に常温(約  $20^\circ\text{C}$ )で滴下し、反応系のPHが  $1.0 \sim 1.05$  を維持する様に、石灰乳の流量を調節する。混液が完全に滴下されたところで、反応を終え、得られた懸濁液を減圧汎過、水洗する。これを  $70^\circ\text{C}$  で12時間乾燥する。

## 化学組成



## X線回折

 $d\text{\AA} = 12.02, 6.19, 4.04$ 

## 実施例 10

塩基性炭酸ニッケル ( $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{N}(\text{OH})_2$ ) の  $0.4 \text{M}$  と、水酸化アルミニウム(塩化アルミニウム水溶液にアンモニア水を加えて沈殿させ、反応系のPHを7で行う。)の  $0.2 \text{M}$  と、 $0.9 \text{M}$  の

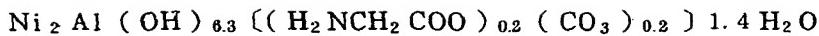
PHを  $1.1 \sim 1.2$  にする。槽を加熱して、約  $30$  分で  $80^\circ\text{C}$  にし、この状態で5時間維持する。反応系のPHが  $1.1 \sim 1.2$  を示す様に適宜水酸化ナトリウムを注加する。得られたペースト状のものを減圧汎過し、約  $5 \text{l}$  の温水( $70^\circ\text{C}$ )で洗浄し、 $80^\circ\text{C}$  で12時間乾燥する。この乾燥物を更に  $200^\circ\text{C}$  で1時間乾燥する。

クリシンと共に容量  $2 \text{l}$  のステンレス製槽に入れ、水を加えて  $1.5 \text{l}$  とする。これをケミスターで攪拌し、懸濁させ、水酸化ナトリウムを加えて、

化学組成  
 $80^\circ\text{C}$  乾燥物

19

20



200°C乾燥物



## X線回折

80°C乾燥  $d\text{\AA} = 13.18, 7.62, 4.25$ 200°C乾燥  $d\text{\AA} = 13.15, 7.61, 4.25$ 

## 実施例 11

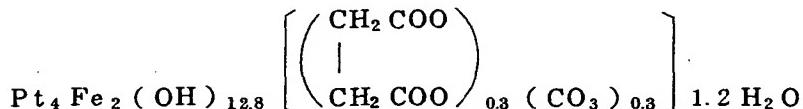
塩化白金酸カリウム ( $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ) 0.04Mを水に溶かし、これに過剰の炭酸ナトリウムを加えて水浴上で数時間熱する。そして、生成した沈殿を戻過後、60°Cのイオン交換水で充分洗浄して、白金水酸化物を作る。これを0.03Mのコハク酸

15 化学組成  
ナトリウムと共に1ℓ容ビーカーに入れ、300\*

mlの中に懸濁させ、攪拌しながら2本のビュレット

トから、硝酸第2鉄の0.02M溶液200mlと2M/lの水酸化ナトリウムを滴下し、反応系の

PHを13~14、温度を60~70°Cに維持しながら反応させる。滴下が完全に終った所で、得られた懸濁液を70°Cで5時間熱する。しかしる減圧戻過後、イオン交換水(60°C)で充分に洗浄し、60°Cで10時間乾燥する。



## X線回折

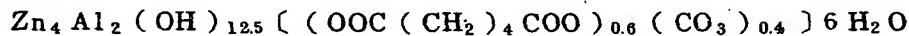
 $d\text{\AA} = 12.10, 6.32, 4.00$  ……コハク酸による $d\text{\AA} = 8.11, 4.02, 2.61$  …… $\text{CO}_3\text{OH}$ によること

## 実施例 12

エタノールを使用して、硝酸亜鉛の0.8M/l、硝酸アルミニウムの0.4M/lの混合溶液200mlと、アジピン酸の0.45M/lの溶液100ml、及びイオン交換水を使用して2M/lの水酸化ナ\*

トリウム水溶液とを作る。1ℓ容ビーカー中にアジピン酸のエタノール溶液を入れ、PH電極を入れてマグネチックスターラーで攪拌する。常温常圧下、上記の混合溶液と水酸化ナトリウム溶液を各々のビュレットから滴下しPHを9.5~10.0に維持するようにして反応させる。

反応終了後、得られた反応懸濁液を減圧で戻過後、エタノール洗浄、及びイオン交換水洗浄を行なう。80°Cで乾燥して製品とする。



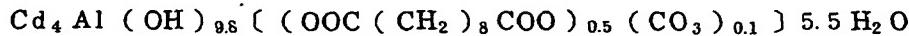
## X線回折

 $d\text{\AA} = 15.23, 7.69, 4.82$ 

## 実施例 13

イオン交換水を使用して、硝酸カドミウムの1.2M/l、硝酸アルミニウムの0.3M/lの混和溶液200mlと2M/lの水酸化カリウム水溶液、及びエタノールを使用して、セバシン酸の0.28M/l溶液200mlとを作り。1ℓ容ビーカー

中に200mlのエタノールを入れ、PH電極を浸し、マグネチックスターラーで攪拌する。上記3液を各々のビュレットに移し、反応PHを12.0~13.0に保つように攪拌下、滴下する。反応終了後得られた反応懸濁液を減圧で戻過し、エタノール洗浄、及びイオン交換水洗浄を行なう。80°Cで乾燥して製品とする。



21

## X線回折

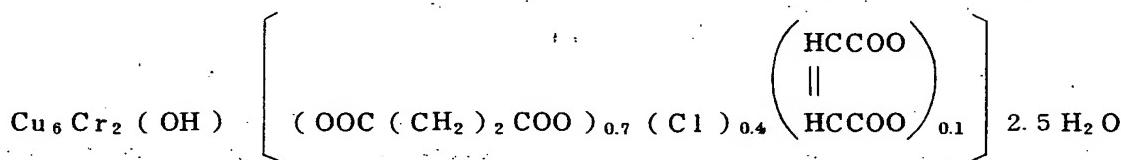
 $d\text{\AA} = 1.8.7.9, 9.1.1, 6.3.7$ 

## 実施例 14

イオン交換水を使用して、濃塩酸でPH1に調整された塩化第2銅の1.2M/l、硝酸クロムの0.4M/lの混合水溶液200mlと、マレイン酸0.4M/l水溶液100ml及び2M/lの水酸化ナトリウム水溶液を作る。

上記において混合水溶液のPHを1に調整する

のは、硝酸クロムの加水分解を防ぐためである。※10化学組成



## X線回折

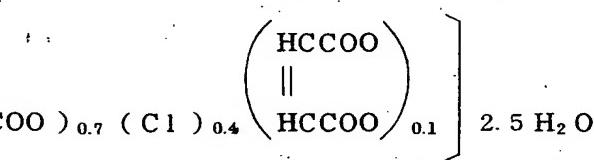
 $d\text{\AA} = 1.2.1.0, 6.3.2, 4.0.0 \dots \dots$  ヨハク酸系 $d\text{\AA} = 8.1.5, 4.0.2, 2.6.0 \dots \dots$  Cl、マレイン酸系

## 実施例 15

イオン交換水を使用して、硝酸カルシウム2.0M/l、硫酸アルミニウム0.4M/lの混合水溶液200mlと、酒石酸の0.45M/l水溶液100ml及び、2M/lの水酸化ナトリウム水溶液\*

\*1l容ビーカー中に200mlのイオン交換水を入れ、PH電極を浸し、マグネチックスターラーで攪拌しながら常温常圧下、上記3液を各々のピュレットより滴下する。このとき反応PHが8.5～9.0を維持するように滴下量を調節する。反応終了後、得られた反応懸濁液を減圧で沪過し、イオン交換水で洗浄後、さらに0.5M/lのヨハク酸ナトリウムの水溶液300mlで洗浄し、かかる後、水洗し、60℃で10時間乾燥する。

## 化学組成



## X線回折

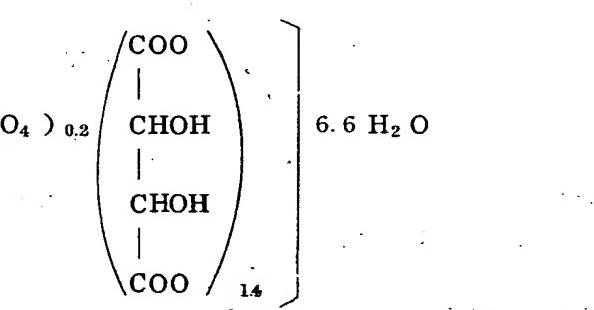
 $d\text{\AA} = 8.2.2, 4.0.2, 2.5.8$ 

## 実施例 16

塩化カドミウムと塩化第2鉄の混合水溶液(予め微量の塩酸を入れて溶解し、液のPHを1にす  
る。 $\text{Cd}^{2+} = 0.2 \text{M/l}, \text{Fe}^{3+} = 0.1 \text{M/l}$ )、  
スルホ酢酸ナトリウムの0.1M/l水溶液及び2  
M/lの水酸化ナトリウム溶液とを容量1lの槽  
(オーバーフロー装置付、予め500mlの水を入

\*液を作る。1l容ビーカー中に200mlのイオン交換水を入れ、PH電極を浸し、マグネチックスターラーで攪拌しながら常温常圧下、上記3液を各々のピュレットより滴下する。このとき反応PHが1.3.5以上を維持するように滴下量を調節する。反応終了後、得られた反応懸濁液を減圧で沪過し、イオン交換水で洗浄後、80℃で乾燥して製品とする。

## 化学組成



## X線回折

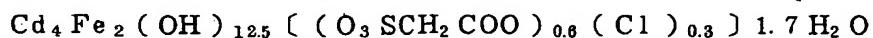
 $d\text{\AA} = 8.2.2, 4.0.2, 2.5.8$ 

## 実施例 16

塩化カドミウムと塩化第2鉄の混合水溶液(予め微量の塩酸を入れて溶解し、液のPHを1にす  
る。 $\text{Cd}^{2+} = 0.2 \text{M/l}, \text{Fe}^{3+} = 0.1 \text{M/l}$ )、  
スルホ酢酸ナトリウムの0.1M/l水溶液及び2  
M/lの水酸化ナトリウム溶液とを容量1lの槽  
(オーバーフロー装置付、予め500mlの水を入

☆れ、PHメーターの電極を浸し、ケミスターで35℃で攪拌、外部からヒーターで35℃に設定)に定  
量ポンプを使って、それぞれ40ml/min、45  
ml/min及び、水酸化ナトリウム溶液を反応系の  
PHが1.0～1.0.2を保つ様に流量を設定して供  
給する。この状態で1時間反応を継続し、オーバ  
ーフローして得られた懸濁液を減圧、沪過水洗し、  
80℃で12時間乾燥する。

## 化学組成



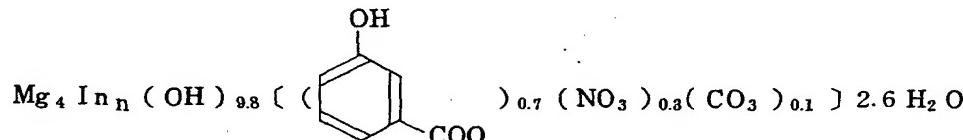
23

## X線回折

 $d\text{\AA} = 8.14, 4.04, 2.60$ 

## 実施例 17

硝酸マグネシウムと塩化インジウムの混液  
( $\text{Mg}^{2+} = 0.08 \text{ M}$ ,  $\text{In}^{3+} = 0.02 \text{ M}$ ) の  
300 mlと、m-オキシ安息香酸ナトリウムの  
0.04 M 溶液 200 ml 及び、2 M/l の水酸化ナトリウム



## X線回折

 $d\text{\AA} = 8.18, 4.06, 2.59$ 

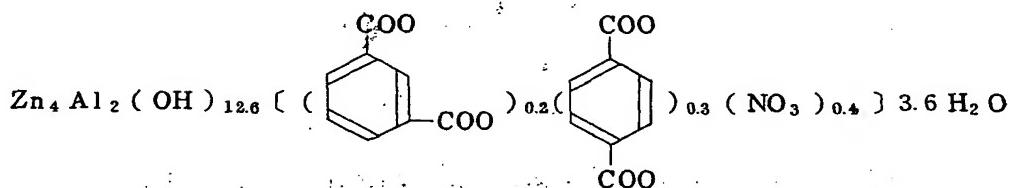
## 実施例 18

硝酸亜鉛と硝酸アルミニウムとの混合水溶液  
( $\text{Zn}^{2+} = 0.2 \text{ M}$ ,  $\text{Al}^{3+} = 0.1 \text{ M}$ ) 300 ml  
と、イソフタル酸ナトリウムとテレフタル酸ナトリウムとの混合溶液(各々 0.075 M) 500 ml, 20 ml 及び酸化カルシウムを容量 2 l のビーカーを使つて反応させる。ビーカーに予め配位アニオン混液\*

\* トリアウムとを実施例 2 と同じ装置方法で反応させる。反応系の温度は 20 ~ 30 °C, pH は 1.0 ~ 1.1 である。

得られた懸濁液を減圧沪過、水洗して、60 °C で 15 時間乾燥する。

## 化学組成



## X線回折

 $d\text{\AA} = 13.60, 6.75, 4.50$ 

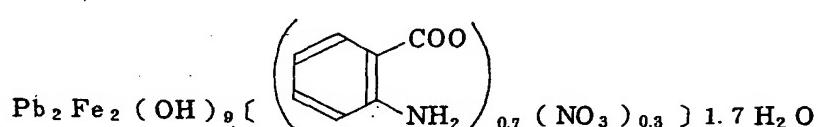
## 実施例 19

硝酸鉛と硝酸第 2 鉄の混合水溶液( $\text{Pb}^{2+} = 0.1 \text{ M}$ ,  $\text{Fe}^{3+} = 0.1 \text{ M}$ ) 300 ml と 2 M/l の水酸化ナトリウムを、容量 1 l のビーカー(予め 30 ml の水を入れ、マグネチックスターラーで攪拌し、これに 0.1 M のアントラニル酸ナトリウム

を溶かす。) に反応系の pH が 1.0 ~ 1.1 を示す様に水酸化ナトリウムの滴下量を調節しながら両液をビュレットから約 30 分で完全に滴下する。

反応系の温度は常温(20 ~ 25 °C)とする。得られた懸濁液を減圧沪過、水洗し、70 °C で 12 時間乾燥する。

## 化学組成



## X線回折

 $d\text{\AA} = 8.18, 4.02, 2.60$ 

## 実施例 20

硝酸亜鉛と硝酸銅及び塩化アルミニウムの混液

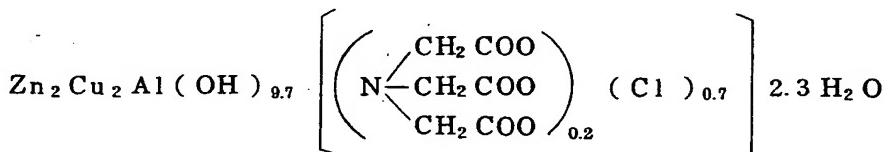
25

( $Zn^{2+} = 0.1 M$ 、 $Cu^{2+} = 0.1 M$ 、 $Al^{3+} = 0.05 M$ ) 300 mlと、0.02 Mのニトリロ3酢酸ナトリウム溶液200 mlとを2M/lの水酸化ナトリウムと共に、1 l容のビーカー(予め水を入れ、マグネチックスターラーで攪拌し、PHメーターの電極を浸しておく。)に3本のビュレットを使って、それぞれ、約6 ml/min、4

\* ml/minの流量で滴下し、反応系のPHが8.5～9.0にある様に水酸化ナトリウムの滴下量をきめて供給する。2価、3価、及び配位アニオンの溶液の供給が完全に終つた所で、反応を終え、これを減圧、沪過、水洗後60℃で10時間乾燥する。

## 化学組成

\*



## X線回折

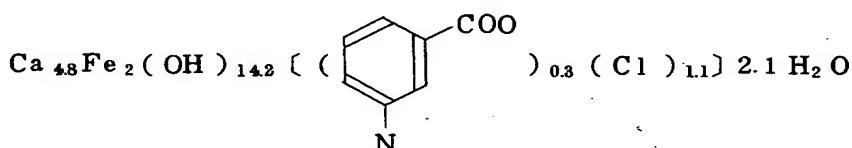
 $d\text{\AA} = 8.11, 4.00, 2.58$ 

## 実施例 21

塩化カルシウムと塩化鉄の混合水溶液( $Ca^{2+} = 0.3 M$ 、 $Fe^{3+} = 0.1 M$ )と4M/lの水酸化ナトリウムを、1 l容の4つくりびフラスコ(実施例5と同じ装置、要領で、プラスコ内の雰囲気を窒素ガスで置換する。)に2本のビュレットを使つて滴下する。プラスコには予め300 mlの水と共に\*

\*に0.4 Mのニコチン酸を懸濁させて置く。反応系のPHが12～12.5、温度が30～40℃を維持する様に水酸化ナトリウムとヒーターを調節する。混液の滴下が完全に終つた所で、素早く得られた懸濁液を減圧沪過し、次いでイオン交換水(60～70℃)で洗浄後、80で12時間乾燥する。

## 20 化学組成



## X線回折

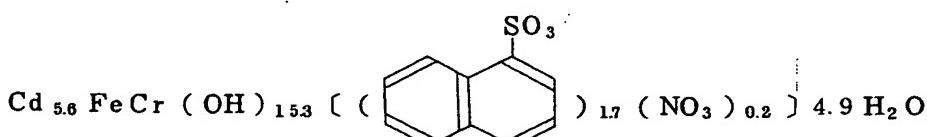
 $d\text{\AA} = 8.18, 4.02, 2.60$ 

## 実施例 22

硝酸カドミウム、硝酸第2鉄、硝酸クロムの混液( $Cd^{2+} = 0.3 M$ 、 $Fe^{3+} = 0.05 M$ 、 $Cr^{3+} = 0.05 M$ )300 mlと水酸化ナトリウム(4M/l)溶液とを、実施例2と同じ反応装置を使い、この1 l容のビーカーに(予め0.4 Mの1-ナフタリンスルホン酸ナトリウムを溶かしておく)☆

☆2本のビュレットを使って滴下する。反応系の温度を30～40℃に保ち、水酸化ナトリウムの滴下量を調節して、反応系のPHを8～8.5に保つ。この滴下を30分で行い、得られた懸濁液を減圧沪過後、続いてケーキの上から0.1 M/lの1-ナフタリンスルホン酸ナトリウム溶液1 lで洗浄し、次いで水洗し、70℃で12時間乾燥する。

## 化学組成



## X線回折

 $d\text{\AA} = 18.02, 8.50, 5.65$

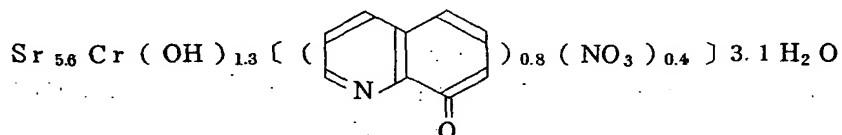
27

## 実施例 23

硝酸ストロンチウムと硝酸クロムの混液  
( $\text{Sr}^{2+} = 0.3 \text{ M}$ ,  $\text{Cr}^{3+} = 0.05 \text{ M}$ ) 300 ml  
を 4 M/l の水酸化ナトリウムと共に、次の点を  
除いては、実施例 5 と同じ装置操作で反応させる。  
4つくりびフラスコに予め 0.25 M のオキシンをエ

\* タノールに溶かしておく。反応系の PH は 13.5  
～14、温度は常温で行う。ここで窒素ガスを使  
うのは、炭酸ガスの混入を防ぐためである。滴下  
が終れば直ちに、取り出し、減圧沪過後、イオン  
交換水で洗浄し、80°C で 10 時間乾燥する。

※ 化学組成



## X線回折

 $d\text{\AA} = 12.99, 6.50, 4.35$ 

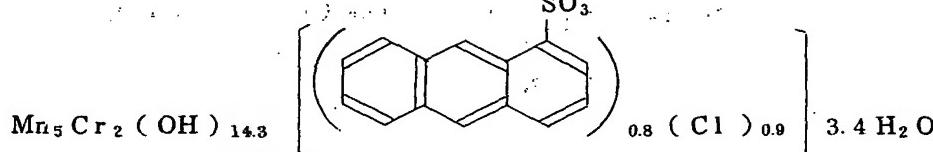
## 実施例 24

塩化マンガンの 1.0 M/l、硝酸クロムの 0.4  
M/l の混合水溶液 200 ml (硝酸クロムの加水  
分解を防ぐために予め、濃塩酸で PH 1 に調整し  
ておく。) と 1-アントラセンスルホン酸ナトリ  
ウムの 0.7 M/l 水溶液 300 ml、及び 2 M/l  
の水酸化ナトリウム水溶液とを作る。この場合、  
使用する水は、必ず脱気して、溶存している酸素  
を除いたイオン交換水とする。1 l 容 4つくりびフ

\* ラスコ中に溶存酸素を除いたイオン交換水 200  
ml を入れ、PH 電極を浸し、窒素ガスを通じて空

15 気中の酸素を除いた状態でマグネチックスター  
ーで攪拌する。窒素ガスを通じながら常温常圧の  
もとで攪拌下、上記 3 液を各々のビュレットから  
PH を 8.5 ～ 9.0 に維持するように滴下する。反  
応終了後、得られた反応懸濁液を窒素ガス雰囲気  
中で脱水し、洗浄後、同じく窒素ガス気流中で  
80°C にて乾燥して製品とする。

化学組成



## X線回折

 $d\text{\AA} = 18.52, 9.30, 6.13$ 

## 実施例 25

75% エタノール及びイソプロパノールを使用  
して、硝酸マグネシウムの 0.6 M/l、アルミニ  
ウムイソプロポキシドの 0.2 M/l の混合溶液  
200 ml と、インドメサシンの 0.2 M/l の溶液  
400 ml を作る。1 l 容 4つくりびフラスコ中にイ  
ンドメサシンのエタノール溶液を入れ、PH 電極  
を浸し、マグネチックスターで攪拌する。攪

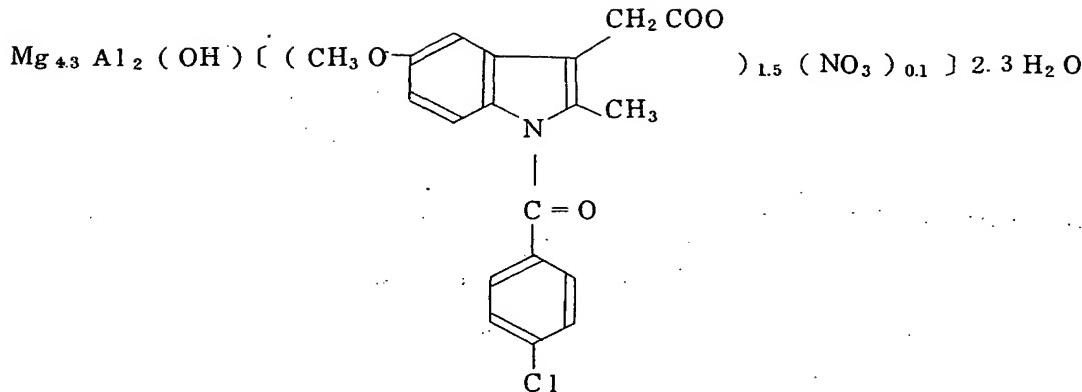
30 担下、常温常圧のもとで、PH 8.0 ± 0.5 を維持  
するように混合溶液及びアンモニアガスを加えな  
がら調節する。反応終了後、得られた反応懸濁液  
を減圧で沪過し、エタノールで洗浄し、次にイオ  
ン交換水で洗浄後、70°C で乾燥して製品とする。

35 この製品はインドメサシン（抗炎症剤）の副作用  
である胃障害を抑え、且つ微量で有効な優れた抗  
炎症作用を有する。

化学組成

29

30



## X線回折

 $d\text{\AA} = 8.66, 4.32, 2.88$ 

## 実施例 26

硝酸マグネシウムの  $0.6 \text{ M/l}$ 、硝酸アルミニウム  $0.1 \text{ M/l}$  の混合水溶液、フルフェナム酸の  $0.1 \text{ M/l}$  水溶液（フルフェナム酸は水酸化ナトリウムの希薄水溶液を加えて水に溶解させる。）及び水酸化ナトリウムの  $0.5 \text{ M/l}$  水溶液を作る。これらの3液を容量  $0.6 \text{ l}$  の溢流装置付反応槽に  $20 \text{ min}$  で規制して加える。なお、反応槽は予め、

\*  $200 \text{ ml}$  の水を入れて、定速攪拌機で  $360 \text{ r.p.m}$  で攪拌し、PH電極を浸しておく。反応溶液のPHが常時  $10.0 \sim 10.5$  を維持するよう応は4時間行い、反応開始より1時間の間に溢流していく液は捨て、それ以後の反応懸濁液を安定したものとして容器に採取する。採取した反応懸濁液を減圧で脱水し、水で洗浄後、 $70^\circ\text{C}$  で乾燥して製品とする。この製品は、フルフェナム酸（抗炎症剤）の副作用である胃障害を抑え、且つ微量で有効な優れた抗炎症作用を有する。

## 化学組成

## X線回折

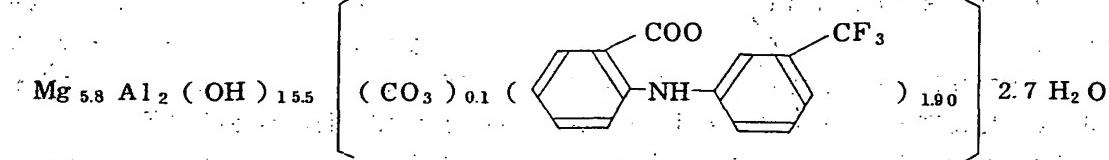
 $d\text{\AA} = 7.62, 4.07, 2.59$ 

## 実施例 27

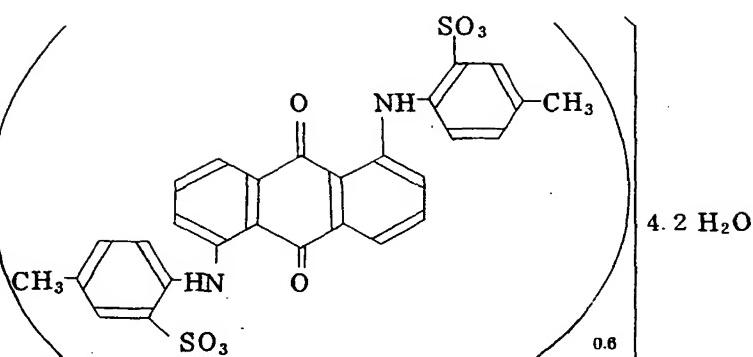
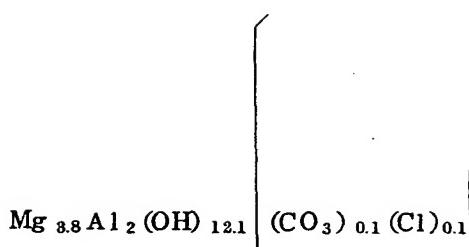
イオン交換水を使用して、塩化マグネシウムの  $0.8 \text{ M/l}$ 、アルミン酸ナトリウムの  $0.4 \text{ M/l}$  の混合水溶液  $200 \text{ ml}$  と、アントラキノンバイオレットの  $0.3 \text{ M/l}$  の水溶液  $100 \text{ ml}$ 、及び  $2 \text{ M/l}$  の水酸化ナトリウム水溶液とを、マグネチ

ックスターで攪拌されPH電極が浸っている  $1 \text{ l}$  容のビーカー中に3本のピュレットから滴下し、PHを  $10.0 \sim 10.5$  に維持しながら反応させる。反応終了後、得られた沈殿を減圧で戻過後、イオン交換水で洗浄し、 $80^\circ\text{C}$  で乾燥する。屈折率  $1.65$  以上、

## 化学組成



31



## X線回折

 $d\text{\AA} = 21.02, 9.40, 6.41$ 

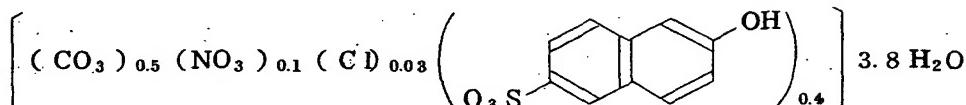
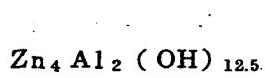
## 実施例 28

イオン交換水を使用して硝酸亜鉛の0.8M/l、塩化アルミニウムの0.4M/lの混合水溶液20.0mlと、2-ナフトール-6-スルホン酸ナトリウムの0.6M/l水溶液20.0ml及び2M/l水酸化カリウム水溶液を作る。1l容ビーカー中に20.0mlのイオン交換水を入れPH電極\*

\*を浸してマグネチックスターラーで攪拌しながら上記3液を各々のピュレットに移し、反応液のPHを9.5~1.0.0に維持しながら滴下する。反応終了後、得られた反応懸濁液を減圧で戻過後、15.イオン交換水で充分に洗浄し、80℃で乾燥して製品とする。

屈折率 1.65以上、

## 化学組成



## X線回折

 $d\text{\AA} = 17.31, 8.58, 4.30$ 

## 実施例 29

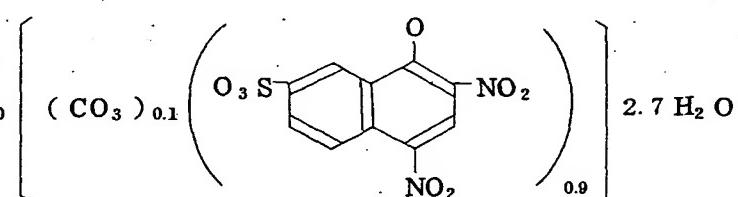
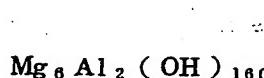
イオン交換水を使用して、塩化マグネシウムの1.2M/l、塩化アルミニウムの0.4M/lの混合水溶液20.0mlとナフトールイエロー-Sの0.4M/lの水溶液10.0mlと2M/lの水酸化ナトリウム水溶液を作る。1l容ビーカー中に20.0ml\*

25\*のイオン交換水を入れ、PH電極を浸して、マグネチックスターラーで攪拌しながら常温常圧下、上記3液を各々のピュレットから滴下し反応液の

PHを1.0.0~1.0.5に維持する。反応終了後、得られた反応懸濁液を減圧で戻過し、イオン交換水で洗浄した後、80℃で乾燥して製品とする。

屈折率 1.64

## 化学組成



## X線回折

 $d\text{\AA} = 14.02, 6.75, 4.48$ 

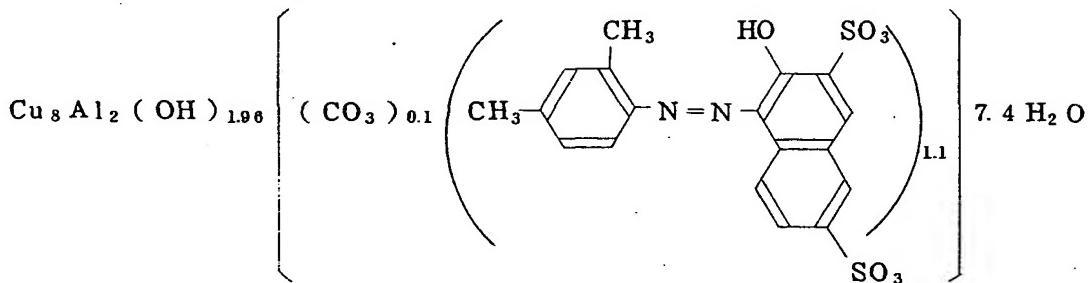
## 実施例 30

イオン交換水を使用して硝酸銅の1.6M/l、硝酸アルミニウムの0.4M/lの混合水溶液

40.20.0mlと、ナフタレンスカーレットの0.5M/lの水溶液10.0ml、及び2M/lの水酸化ナトリウム水溶液とを作る。1l容ビーカー中に20.0mlのイオン交換水を入れ、PH電極を浸し、マグネチックスターラーで攪拌する。上記3液を

33

各々のビュレットに移し、PH 1.0 ~ 1.0.5を維持するように攪拌下、滴下する。反応終了後、得られた反応懸濁液を減圧で沪過し、イオン交換水※ 化学組成



## X線回折

 $d\text{\AA} = 17.3, 8.50, 5.54$ 

## 実施例 3.1

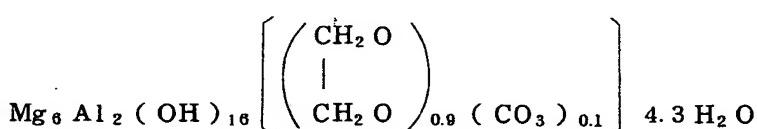
容量 1 l のオートクレーブに水酸化マグネシウム 0.3 M、塩基性炭酸アルミニウム

 $(\text{Al}(\text{OH})_2\text{COONa}) 0.1 \text{ M}$ 、エチレングリコール 0.4 Mを入れ、これに水を加えて 800 ml とし、\*

\* 次に、水酸化ナトリウムを加えて、PHを 1.1 にする。これを、250°Cまで昇温させ、160

atm にして 3 時間維持する。3 時間後、加熱回路を止めて室温まで冷却する。しかし後、懸濁液を減圧沪過水洗し、90°Cで 12 時間乾燥する。

## 化学組成



## X線回折

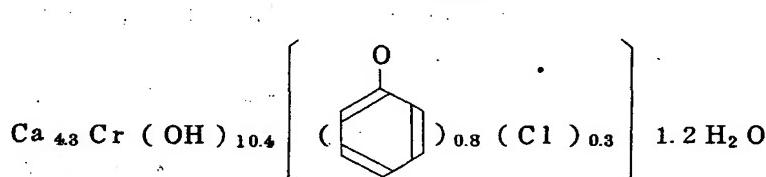
 $d\text{\AA} = 10.27, 5.14, 3.42$ 

## 実施例 3.2

塩化カルシウムと硝酸クロムをイオン交換水に溶かした混液 ( $\text{Ca}^{2+} = 0.2 \text{ M}$ ,  $\text{Cr}^{3+} = 0.04 \text{ M}$ )、水酸化ナトリウム (4 M/l) を 4 つくり 30

化学組成 25 ☆ フラスコに予め入れ、0.09 M のフエノール溶液と、実施例 2.3 と同じ装置方法で反応させる。

反応系の PH は 1.3 ~ 1.3.5、温度は 70 ~ 75°C とする。得られた懸濁液を減圧沪過、水洗後、80°Cで 12 時間乾燥する。



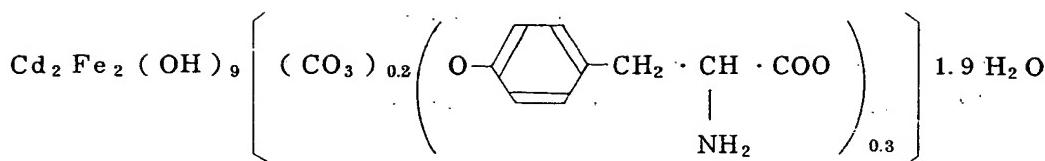
## 実施例 3.3

イオン交換水を使用して、硝酸カドミウムの 0.4 M/l、硝酸第 2 鉄の 0.4 M/l の混合溶液 200 ml と、L-チロシンの 0.1 M/l 水溶液 400 ml、及び 2 M/l の水酸化ナトリウム水溶液を作成。1 l 容ピーカー中に 200 ml のイオン交換水を入れ、PH 電極を浸し、マグネット

スターで攪拌しながら、上記 3 液を各々のビュレットより滴下する。この反応 PH が 1.2.0 以上を維持するように滴下量を調節する。反応終了後、得られた反応懸濁液を減圧で沪過し、イオン交換水で洗浄後、80°Cで乾燥して製品とする。

## 化学組成

35



## X線回折

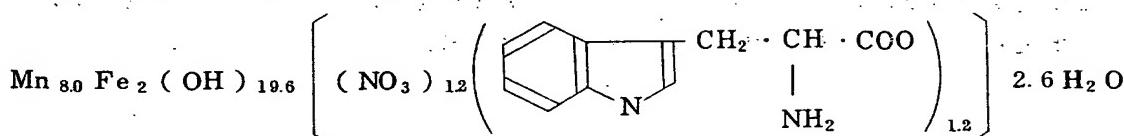
 $d\text{\AA} = 8.11, 4.00, 2.60$ 

## 実施例 34

硝酸マンガンの 0.8 M/l、硝酸第2鉄の 0.2 M/l の混合水溶液 200 ml と、DL-トリプトファンの 0.2 M/l 水溶液 200 ml、及び 2 M/l の水酸化ナトリウム水溶液とを作る。この場合、使用する水は、必ず脱気して溶存している酸素を除いたイオン交換水とし、また、DL-トリプトファンは、水酸化ナトリウムの希薄水溶液 15 ml を加えて溶かす。- 1 l 容 4 つぐみフラスコ中に溶※

※存酸素を除いたイオン交換水 200 mlを入れ、

pH電極を浸し、窒素ガスを通じて空気中の酸素を除いた状態でマグネチックスターラーで攪拌する。窒素ガスを通じながら常温常圧下攪拌しながら、上記 3 液を各々のビュレットから pH を 8.5 ~ 9.0 に維持するように滴下する。反応終了後、得られた反応懸濁液を窒素ガス雰囲気中で脱水し洗浄後、同じく窒素ガス気流中で 80°C に乾燥する。



## X線回折

 $d\text{\AA} = 8.11, 4.03, 2.60$ 

## 実施例 35

硝酸銅と硝酸アルミニウムの混液 ( $\text{Cu}^{2+} = 0.12\text{ M}, \text{Al}^{3+} = 0.04\text{ M}$ ) 300 ml と 2 M/l の水酸化ナトリウムを、予め 300 ml の水を入れ、これに 0.12 M のグリシルグリシンを pH 1.0 にして溶かした 1 l 容ピーカーに滴下す\*

\*。マグネチックスターラーで攪拌し、ビュレットを使って滴下する。反応系の温度は 30 ~ 40 °C にわずかに温め、pH は 7.5 ~ 8.0 を示す様に、25 ml 水酸化ナトリウムの滴下量を調節する。滴下を完全に行い、更に、この状態で 1 時間放置する。これを減圧沪過、水洗し乾燥する。

## 化学組成



## X線回折

 $d\text{\AA} = 8.62, 4.23, 2.59$ 

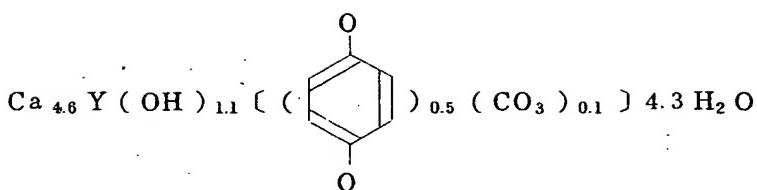
## 実施例 36

塩化カルシウムと塩化イットリウムの混液 ( $\text{Ca}^{2+} = 0.1\text{ M}, \text{Y}^{3+} = 0.02\text{ M}$ )、8 M/l の水酸化ナトリウムおよび 0.06 M のヒドロキシン溶液（予め 4 つぐみフラスコに入れておく）とを実施例 23 と同じ装置方法で反応させる。反応

系の温度は 70 ~ 75 °C、pH は 1.4 以上に維持しながら行なう。混液の滴下が終つて更に水酸化ナトリウム溶液を加え、最終的に混液の 10 倍当量供給する。次いで、この系を 90 °C まで昇温させ、この状態で更に 10 時間維持する。次に、これを減圧沪過、水洗し、80 °C で 10 時間乾燥する。

## 化学組成

37



## X線回折

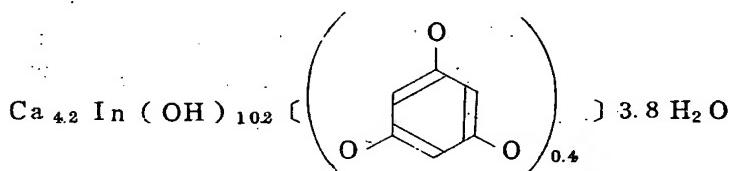
 $d\text{\AA} = 14.25, 7.13, 4.38$ 

## 実施例 37

塩化カルシウムと塩化インジウムの混液  
( $\text{Ca}^{2+} = 0.1 \text{M}, \text{In}^{3+} = 0.02 \text{M}$ ) 4 M/l の水酸化ナトリウム溶液および 0.06 M のフロログルシンエタノール溶液(予め 4 つくりびフラスコ※

※に入れておく)とを実施例 23 と同じ装置、方法で反応させる。反応系の温度は 40~50°C、PH は 13~13.5 にそれぞれ維持しながら反応 10 させる。得られた懸濁液を減圧沪過、水洗乾燥する。

## 化学組成



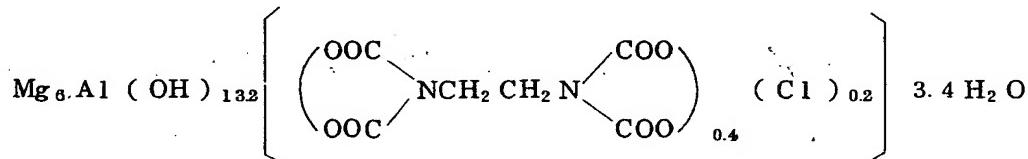
## X線回折

 $d\text{\AA} = 14.35, 7.14, 4.38$ 

## 実施例 38

塩化マグネシウムと塩化アルミニウムの混合水溶液 ( $\text{Mg}^{2+} = 0.24 \text{M}, \text{Al}^{3+} = 0.04 \text{M}$ ) 300 ml、0.02 M の EDTA 溶液 300 ml および 25 化学組成

20\*び 3 M/l 水酸化ナトリウム溶液と、実施例 2 同じ装置、方法で反応させる。反応系の PH は 10~11、温度は 20~30°C である。得られた懸濁液を減圧沪過水洗し、80°C で 12 時間乾燥する。



## X線回折

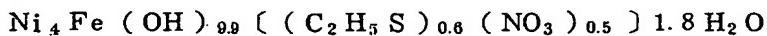
 $d\text{\AA} = 10.27, 5.12, 3.40$ 

## 実施例 39

硝酸ニッケルと硝酸第 2 鉄の混合水溶液 ( $\text{Ni}^{2+} = 0.2 \text{M}, \text{Fe}^{3+} = 0.05 \text{M}$ ) 300 ml と、4 M/l 水酸化ナトリウム溶液とを 1 l 容ビーカー(予め 200 ml のエタノールを入れ、これ 1/2 0.25 M のエチルメルカプタンを溶かし、マグ☆

☆ネットクスターで攪拌しておく) 2 本のピュレットから約 30 分で滴下する。反応系の PH が 10~11 を示す様に水酸化ナトリウムの滴下量を調節する。反応は常温で行う。得られた懸濁液を減圧沪過、水洗後、80°C で 12 時間乾燥する。

## 化学組成



## X線回折

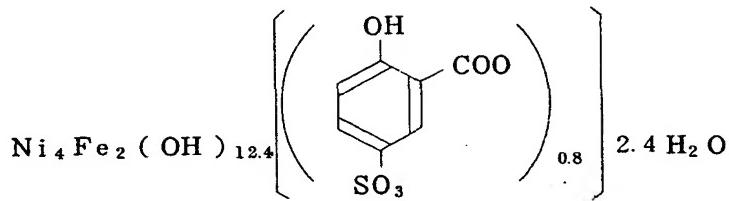
 $d\text{\AA} = 10.80, 5.40, 3.57$ 

## 実施例 40

塩化ニッケルと硝酸第 2 鉄の混合水溶液 ( $\text{Ni}^{2+} = 0.2 \text{M}, \text{Fe}^{3+} = 0.1 \text{M}$ ) 300 ml と 4 M/l の水酸化ナトリウムとを、予め 200 ml の水を入

39

れ、これにスルホサリチル酸0.04MをPH11にして溶かし、マグネチックスターラーで攪拌しておいた1ℓ容ビーカーに、2本のピュレットから滴下する。反応系のPHを10~11、温度を※ 化学組成



## X線回折

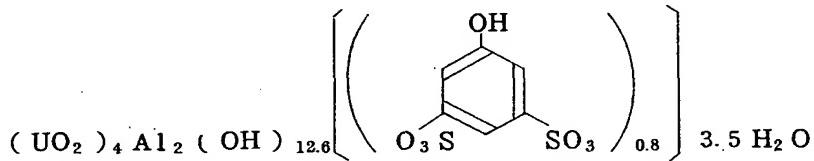
$$d\text{\AA} = 14.72, 7.35, 4.81$$

## 実施例 41

硝酸ウラニルと硝酸アルミニウムの混合水溶液 15 ℓ 30~40℃とする。得られた懸濁液を減圧戻過、( $\text{UO}_2^{2+} = 0.1 \text{ M}$ 、 $\text{Al}^{3+} = 0.05 \text{ M}$ ) 300mℓ、水洗後80℃で12時間乾燥する。

2M/ℓの水酸化ナトリウム溶液0.02Mのチロ\* 化学組成

\*ン(カテコール-3・5-、ジスルホン酸)のアルカリ水溶液とを実施例2と同じ装置、方法で反応させる。反応系のPHは10~11、温度は

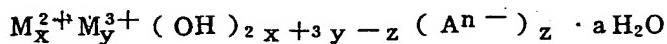


## X線回折

$$d\text{\AA} = 15.28, 7.50, 5.03$$

## ☆⑤特許請求の範囲

## ☆ 251 一般式



または



で表わされる新規な複合錯体を製造するに際し、

できる。

(ここに、

aは正数を表わし、

 $\text{M}^2+$ は、アルカリ土類金属、鉄属、Mn、Cu、 $\text{M}^3+$ は、Ti、Cr、Mn、Sb、Bi、Auもしくは周期律表の第Ⅲ族(但し、Bを除く)、第Ⅳ族金属のイオンの1種または2種以上、35  $x, y, z$ は、それぞれ次の条件を満する。Zn、Cd、Pd、Sn、Pt、Pbのイオンまたは $\text{UO}_2^{2+}$ の1種または2種以上、

$$8 \geq \frac{x}{y} \geq \frac{1}{4}, \quad \frac{1}{2} > \frac{z}{x+y} > 0$$

 $\text{M}^3+$ は、Ti、Cr、Mn、Sb、Bi、Auもしくは周期律表の第Ⅲ族(但し、Bを除く)、第Ⅳ族金属のイオンの1種または2種以上、  
40 但し、 $z$ は $\text{A}^-$ 、 $\text{A}^{2-}$ 、 $\text{A}^{3-}$ 、 $\text{A}^{4-}$ の合計当量である。) $\text{A}^{n-}$ は、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ の(1) 2価陽イオン $\text{M}^2+$ の化合物の1種または2中のいずれか1種または2種以上の官能基を1  
～4個有する有機配位アニオンで、ハロゲンイ(2) 3価陽イオン $\text{M}^3+$ の化合物の1種またはオノン、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、イオンを含むことが

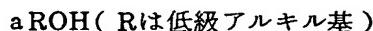
41

- 2種以上  
 (1) 配位アニオン  $A^{n-}$  の 1種または2種以上の化合物  
 および  
 (2)  $OH^-$ を生成し得る化合物を、  
 水または低級アルコールの存在下で、  
 $8 \geq \frac{x}{y} \geq \frac{1}{4}$  かつ配位アニオンの供給量が 1

価アニオンの場合  $\frac{z}{x-y} \geq \frac{1}{4}$ 、 2 ~ 4 価ア  $\approx 10$



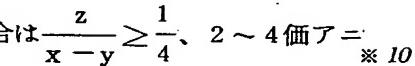
または



(ただし、 $M^2+$ 、 $M^3+$ 、 $A^{n-}$ 、 $x$ 、 $y$ 、 $z$  および  $a$  は特許請求の範囲第 1 項のそれらと同じ意味を表わす。)  
 で表わされる新規な複合錯体の製法。

\* オンの場合は  $\frac{5}{4} \geq \frac{z}{x+y} \geq \frac{1}{4}$  となるよう反応せしめることを特徴とする前記一般式を有する新規な複合錯体の製法。

- 5 2 特許請求の範囲第 1 項の方法において得られた結晶性化合物を、その中に含まれる陰イオンと同種または異種の配位アニオンの化合物を用いて、イオン交換せしめることを特徴とする一般式



- \* 3 特許請求の範囲第 1 項の方法により得られた生成物を、150 ~ 350℃の範囲で加熱し、層20間結晶水の一部もしくは全部を離脱せしめることを特徴とする一般式



(ただし、 $a'$ は  $a > a'$  もしくは 0 を表わし、他の記号は特許請求の範囲第 1 項におけるそれらと同じ意味を表わす。)  
 で表わされる新規な複合錯体の製法。

25 特 公 昭 33-1476

特 公 昭 33-1477

特 公 昭 35-12577

特 公 昭 39-3016

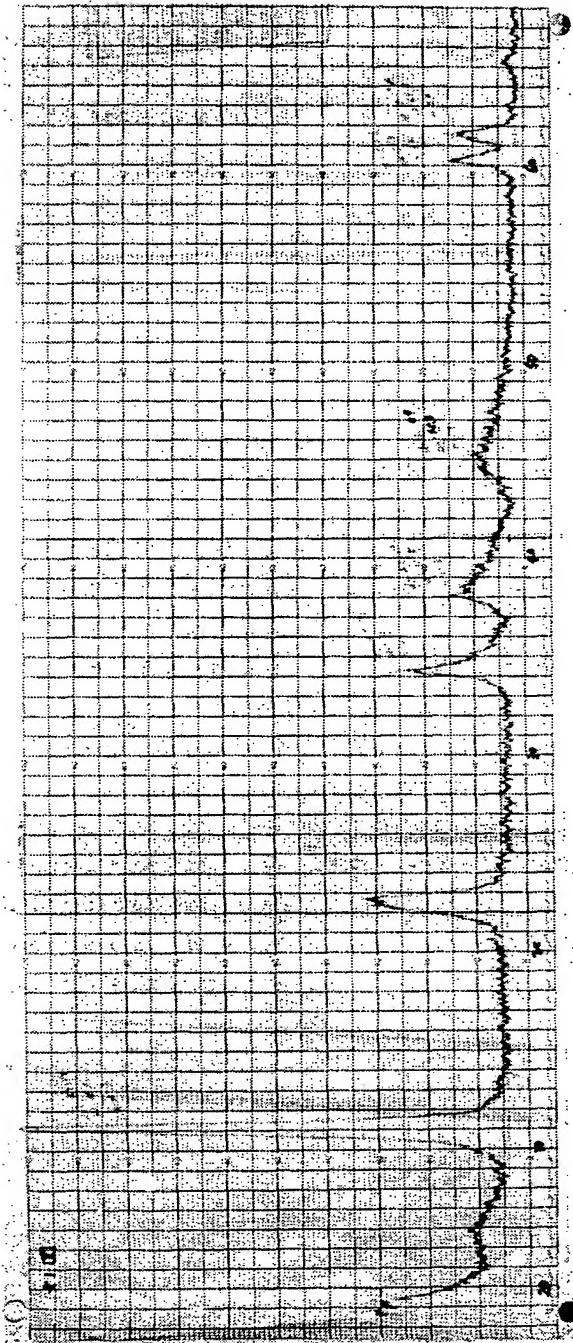
特 公 昭 43-7329

30

#### ⑥引用文献

特 公 昭 33-1475

第1図



第2図

